

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—2951

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和56年(1981)1月13日

C 07 C 121/75

7731—4H

発明の数 1

審査請求 未請求

// B 01 J 23/02

7624—4G

23/16

7624—4G

23/38

7624—4G

23/70

6674—4G

27/02

7059—4G

27/10

7059—4G

(全 5 頁)

⑮ 2—シアノフェノール誘導体の製法

部興産株式会社中央研究所内

⑯ 特 願 昭54—76919

⑯ 発 明 者 白石泰士

宇部市大字小串1978番地の5字

⑰ 出 願 昭54(1979)6月20日

部興産株式会社中央研究所内

⑰ 発 明 者 梅村純郎

⑰ 発 明 者 中村隆人

宇部市大字小串1978番地の5字

宇部市大字小串1978番地の5字

部興産株式会社中央研究所内

部興産株式会社中央研究所内

⑰ 発 明 者 榎宮卓次

⑰ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市大字小串1978番地の5字

宇部市西本町1丁目12番32号

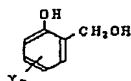
明 細 書

1. 発明の名称

2—シアノフェノール誘導体の製法

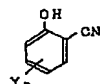
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 (I)



(I)

(ただし、式中 Y は低級アルキル基、低級アルコキシル基およびハロゲン原子を示し、n は 0、1 および 2 を示す。) で表わされる 2—ヒドロキシベンジルアルコール誘導体と、アンモニア、尿素および無機アンモニウム塩からなる群から選ばれた含窒素化合物と、酸素とを金属触媒の存在下、塩基性水媒体中で反応させることを特徴とする一般式 (I)



(II)

(ただし、式中の Y および n は前記と同じ意味を

(1)

有する。) で表わされる 2—シアノフェノール誘導体の製法。

(2) 金属触媒として銅、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれた金属の単体、酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩または酢酸塩を用いることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の 2—シアノフェノール誘導体の製法。

(3) 金属触媒として (i) 銅、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれた金属の単体、~~酸化物、水酸化物、塩化物~~、硫酸塩または酢酸塩、~~2,3-エポキシ~~ および (ii) 鉛、ビスマス、スズおよび銀からなる群から選ばれた金属の硝酸塩または硫酸塩を用いることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の 2—シアノフェノール誘導体の製法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、2—ヒドロキシベンジルアルコール誘導体と含窒素化合物と酸素とから、金属触媒の存在下で 2—シアノフェノール誘導体を製造する方法に関する。

(2)

2-シアノフェノール誘導体は、各種医薬、農薬および染料の合成原料として有用な化合物である。

従来、ヒドロキシベンジルアルコール誘導体からシアノフェノール誘導体の製造法として次のような方法が提案されている。

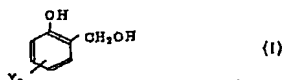
すなわち、ベンジルアルコールを銅触媒の存在下、酸素含有ガスとアンモニアによりアンモ酸化してベンゾニトリルを製造する方法〔W. Brackman et al., Rec. Trav. Chim., **B2**, 757 (1963)〕は、反応系中に水が存在するとアンモ酸化反応が妨害されるため反応系を非水状態に保たなければならず、したがって原料の除湿や反応容器の密封などを要して工業的に不利である。さらに、この方法を2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体から2-シアノフェノール誘導体を製造する反応に適用してみても、目的物の収率が向上しないことを知った。

そこで、この発明者らは、この方法を改良して高収率で2-シアノフェノール誘導体を製造する

(3)

(ただし、式中のYおよびnは前記と同じ意味を有する。)で表わされる2-シアノフェノール誘導体の製法に関するものである。

この発明の方法で用いる2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体は一般式(I)で表わされる。



(ただし、式中のYおよびnは前記と同じ意味を有する。)

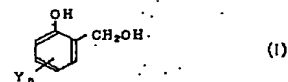
2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体の具体例として、例えば、2-ヒドロキシベンジルアルコール、低級アルキル基の置換した2-ヒドロキシベンジルアルコール、低級アルコキシ基の置換した2-ヒドロキシベンジルアルコール、ハロゲン原子の置換した2-ヒドロキシベンジルアルコール、および、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子のうちの2個以上の置換基で置換した2-ヒドロキシベンジルアルコール等が挙げられる。

(5)

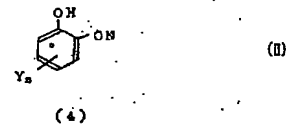
特開昭56-2951(2)

ことを目的に鋭意研究した結果、意外にも、ベンジルアルコールからベンゾニトリルを製造するアンモ酸化において反応を妨害していた水が、この発明の方法では反応媒体として使用できることを見出し、この発明に到達した。

すなわち、この発明は、一般式(I)



(ただし、式中Yは低級アルキル基、低級アルコキシ基およびハロゲン原子を示し、nは0、1および2を示す。)で表わされる2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体と、アンモニア、尿素および無機アンモニウム塩からなる群から選ばれた含窒素化合物と、酸素とを金属触媒の存在下、塩基性水媒体中で反応させることを特徴とする一般式(II)



(4)

この発明の方法に用いられる含窒素化合物としては、アンモニア、尿素および無機アンモニウム塩などが挙げられるが、その他各種のアミン類も用いることができる。無機アンモニウム塩として、例えば、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

ハロゲン原子で置換した2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体を用いるときには特に尿素が好ましい。

アンモニアは液体アンモニア、アンモニアガス、アンモニア水溶液として用いることができ、尿素ならびに塩化アンモニウム、炭酸アンモニウムおよび硫酸アンモニウムなどの無機アンモニウム塩は、そのままでも、またこれらの水溶液としても用いることができる。

アンモニア、塩化アンモニウムなどの使用量は、2-~~ヒドロキシベンジルアルコール~~誘導体の使用量に対し化学量論的に等モル以上であればよく、好ましくは2~50モル倍であり、尿素、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウムなどの使用量は、2-~~ヒドロキシベンジルアルコール~~誘導体の使用量に対し

(6)

誘導体の使用量に対し1/2モル以上で、
あればよく、好ましくは1~5モル倍である。

この発明の方法における酸系は、酸系ガス、窒素などの不活性ガスで希釈した酸系含有ガスおよび空気などとして用いることができる。特に、空気をを用いるのが簡便で好都合である。

酸系の供給量は、反応液1ℓ当り0.01~1NL/分、好ましくは0.05~0.5NL/分である。酸系の供給量が前記の範囲の量よりも少ないときは反応速度が小さくなり、前記の範囲より多くても酸系の供給量を多くすることによる利点がない。

この発明の方法には金属触媒が利用され、特に銅、鉄、マンガン、ニッケル、亜鉛、パラジウムおよび白金からなる群から選ばれた金属の単体、酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩および酢酸塩、およびこれらの金属ないし金属化合物と鉛、ビスマス、スズおよび銀からなる群から選ばれた金属の硝酸塩および硫酸塩との混合物が有効である。

金属触媒の使用量は、2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体1モル当り0.001g原子以上、

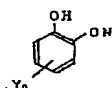
(7)

反応温度は80~140℃、特に90~130℃が好ましい。また反応圧力は常圧でも加圧でもよい。反応時間は、2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体の種類や量、あるいは反応温度などにより異なるが、通常、2~5時間である。

反応終了後、得られる反応生成液からの2-シアノフェノール誘導体の単離は、例えば、つぎのような操作によつて行なうことができる。

反応生成液に、そのpH値が5以下になるまで塩酸、硫酸などの鉱酸を添加した後、2-シアノフェノール誘導体をエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒で抽出する。そして、この有機溶媒層を蒸留することにより、2-シアノフェノール誘導体を単離する。

この発明の方法で得られる2-シアノフェノール誘導体は一般式(II)で表わされる。



(II)

(ただし、式中Yおよびnは前記と同じ意味を、

(9)

特開昭56-2951(3)

好ましくは、0.05~0.5g原子である。金属触媒の使用量が、2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体1モル当り0.001g原子より少ないと反応速度が著しく小さくなり、0.5g原子より多くても格別の効果はない。

塩基性水媒体は、水に塩基性物質を溶解させることにより調製され、塩基性物質としてはカセイソーダ、カセイカリ、炭酸ソーダおよび炭酸カリなどが挙げられる。塩基性物質の使用量は、2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体の使用量に対して1~10モル倍、好ましくは2~5モル倍である。その他、塩基性水媒体として、緩衝溶液を用いることもできる。このような緩衝溶液として、炭酸ソーダと炭酸水素ソーダを含む水溶液、リン酸一水素ソーダとカセイソーダを含む水溶液、リン酸一水素ソーダとリン酸ソーダを含む水溶液などが挙げられる。

反応混合液中の2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体の濃度は、通常0.2~50重量%が適当であり、特に0.5~15重量%が好ましい。

(8)

有する。)

2-シアノフェノール誘導体として、例えば、2-シアノフェノール、低級アルキル基の置換した2-シアノフェノール、低級アルコキシ基の置換した2-シアノフェノール、ハロゲン原子の置換した2-シアノフェノール、および、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ハロゲン原子のうちの2個以上の置換基で置換した2-シアノフェノールを挙げることができる。

この発明の方法を実施することによつて、高収率、高選択率で2-シアノフェノール誘導体を製造することができる。

次にこの発明の実施例を示す。

実施例1~20

オートクレーブ中に、2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体50mmolとカセイソーダ6gとをアンモニア水(アンモニアを28重量%含有)91gに溶解した溶液に金属触媒を添加混合し、さらに水を加えた全量500mlの反応混合液を仕込んだ。この反応混合液に空気を0.25NL/分の

(10)

特開昭56-2951(4)

第 1 表

流速で流通させながら、2 kg/cd (ゲージ) で攪拌下 125℃ で 3.5 時間反応を行なった。

反応終了後、反応生成物から金属触媒を分別すると均一な溶液が得られた。この溶液に 12N-塩酸 20 ml を加えて pH 値を 2 とした後、エチルエーテル各 500 ml で 5 回抽出し、抽出物をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果を第 1 表に示す。

実施例	原 料	触 媒		反応率 (%)	シアン化合物		アルデヒド
		種 類	使用量 (g)		種 類	選択率 (%)	
1	2-ヒドロキシベンジルアルコール	Cu	0.5	50	2-シアノフェノール	84	13
2	"	CuO	0.8	53	"	85	11
3	"	Cu ₂ O	0.7	52	"	85	10
4	"	CuCl ₂	1.3	53	"	85	11
5	"	Cu(OH) ₂	1.0	53	"	85	11
6	"	Cu(OOCCCH ₃) ₂	1.8	53	"	85	11
7	5-メトキシ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	5% pt-C	0.05	82	4-メトキシ-2-シアノフェノール	88	4
8	3-メトキシ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	5% pd-C	0.05	79	6-メトキシ-2-シアノフェノール	85	7
9	5-メチル-2-ヒドロキシベンジルアルコール	FeSO ₄	3.0	70	4-メチル-2-シアノフェノール	54	25

(11)

(12)

第 1 表 (つづき)

実施例	原 料	触 媒		反応率 (%)	シアン化合物		アルデヒド
		種 類	使用量 (g)		種 類	選択率 (%)	
10	5-メトキシ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	MnSO ₄	2.5	53	4-メトキシ-2-シアノフェノール	60	23
11	3-メトキシ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	ZnSO ₄	3.0	50	6-メトキシ-2-シアノフェノール	61	15
12	5-クロロ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	MnSO ₄	2.5	62	4-クロロ-2-シアノフェノール	51	25
13	2-ヒドロキシベンジルアルコール	{ Cu 5% pt-C	{ 0.5 0.05	90	2-シアノフェノール	91	3
14	"	{ FeCl ₃ 5% pd-C	{ 2.5 0.05	88	"	88	5
15	"	{ MnO ₂ 5% pd-C	{ 1.8 0.05	87	"	89	4
16	"	{ CuO Sn(SO ₄) ₂	{ 0.8 40×10 ⁻³	73	"	85	10
17	2-ヒドロキシベンジルアルコール	{ CuO AgNO ₃	{ 0.8 20×10 ⁻³	70	"	85	11
18	"	{ FeCl ₃ Bi(NO ₃) ₃	{ 2.5 50×10 ⁻³	84	"	59	20

(13)

第 1 表 (つづき)

実施例	原 料	触 媒		反応率 (%)	シアン化合物		アルデヒド
		種 類	使用量 (g)		種 類	選択率 (%)	
19	2-ヒドロキシベンジルアルコール	{ MnSO ₄ pb(NO ₃) ₂	{ 2.5 60×10 ⁻³	75	2-シアノフェノール	67	15
20	3,5-ジクロロ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	{ CuO pb(NO ₃) ₂	{ 0.8 60×10 ⁻³	86	4,6-ジクロロ-2-シアノフェノール	37	27

実施例 21 ~ 24

オートクレーブ中に、2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体 50 mmol とカセイソーダ 6 g を溶解した溶液に金属触媒を添加混合し、さらに水を加えた全量 500 ml の反応混合液を仕込んだ。この反応混合液に、アンモニアガス 0.05 Nℓ/分および空気 0.25 Nℓ/分の流速で流通させながら、2 kg/cd (ゲージ) で、攪拌下 125℃ で 3.5 時間反応を行なった。

反応終了後、反応生成物を実施例 1 ~ 20 と同様に処理した。その結果を第 2 表に示す。

(14)

第 2 表

実施例	原 料	触 媒		反 応 率 (%)	シアノ化合物		アルデヒド
		種 類	使用量 (g)		種 類	選択率 (%)	
21	3,5-ジクロロ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	CuO	0.8	57	4,6-ジクロロ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	81	10
22	"	{ CuO pb(NO ₃) ₂	0.8 40×10 ⁻³	80	"	85	7
23	5-ヒドロキシ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	5%pt-C	0.06	82	4-ヒドロキシ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	88	4
24	"	{ CuO 5%pt-C	0.8 0.06	95	"	95	1

実施例 25 ~ 32

オートクレープ中に、2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体 50 mmol とカセイソーダ 6 g と含窒素化合物（尿素 10 g、塩化アンモニウム 10 g、炭酸アンモニウム 20 g、硫酸アンモニウム 23 g）を水に溶解した溶液に金属触媒を添加混合し、さらに水を加えた全量 500 ml の反応混合液を仕込んだ。この反応混合液に、空気 0.25

(15)

第 3 表

実施例	原 料	含窒素化合物	触 媒		反 応 率 (%)	シアノ化合物		アルデヒド
			種 類	使用量 (g)		種 類	選択率 (%)	
25	2-ヒドロキシベンジルアルコール	炭酸アンモニウム	CuO	0.8	52	2-シアノフェノール	67	13
26	"	硫酸アンモニウム	5%pt-C	0.06	75	"	69	16
27	"	塩化アンモニウム	{ CuO 5%pt-C	0.8 0.06	83	"	73	10
28	"	尿素	{ CuO pb(NO ₃) ₂	0.8 40×10 ⁻³	71	"	63	18
29	3,5-ジクロロ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	"	CuO	0.8	56	4,6-ジクロロ-2-ヒドロキシベンジルアルコール	71	11
30	"	"	{ CuO 5%pt-C	0.8 0.06	95	"	90	3
31	"	"	5%pt-C	0.06	88	"	83	6
32	"	"	{ CuO pb(NO ₃) ₂	0.8 40×10 ⁻³	85	"	73	3

(17)

特開昭56-2951(5)

ml/分の流速で流通させながら、2 kg/cm² (ゲージ) で攪拌下 125℃ で 3.5 時間反応を行なった。

反応終了後、反応生成物を実施例 1 ~ 20 と同様に処理した。その結果を第 3 表に示す。

(16)

なお、反応率および選択率は次式により算出した。

$$\text{反応率}(\%) = \frac{\text{反応した2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体(モル数)}}{\text{原料の2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体(モル数)}} \times 100$$

$$\text{選択率}(\%) = \frac{\text{生成した2-シアノフェノール誘導体(又はアルデヒド)(モル数)}}{\text{反応した2-ヒドロキシベンジルアルコール誘導体(モル数)}} \times 100$$

特許出願人 宇部興産株式会社

(18)